

# ネマチック液晶の電気光学効果

女 川 博 義・大 竹 勉  
広 岡 脩 二・宮 下 和 雄

## Electrooptic Effect of Nematic Liquid Crystals

Hiroyoshi ONNAGAWA  
Tsutomu OOTAKE  
Syuzi HIROOKA  
Kazuo MIYASHITA

One of the nematic liquid crystals operating at room temperature, N-(p-methoxybenzylidene)-p-n-butylaniline, was synthesized and its electrooptic effect was measured and discussed.

It was concluded that mechanism of the electrooptic effect can be explained by two modes, i.e. a static mode at low electric field and a dynamic scattering mode at high electric field.

### 1. 概 要

液晶とは、ある温度範囲で粘性の大きい液体のような流動性を示し、しかも結晶と同様な光学的異方性を備えている特異な一群の物質の状態を指す。また、その色や透明度などの光学的性質が、電場、磁場、温度などの外的条件によって敏感に変わる性質を持っている。液晶は分子の配列の仕方により、ネマチック、スメクチック、コレステリック相に分けられ、物質によっては、固相（結晶）と等方性液体との間に、上記の三つのうちの2～3の中間相を示すものもある。

ネマチック液晶は、電圧印加により光透過度が敏感に変わること注目して、種々の表示装置への応用が考えられている。そして、室温において液晶状態になる物質は応用面からのみならず、液晶の動作機構や物性を解明する上からも、大変好都合である。

ネマチック液晶における光散乱機構の説明には、Williamsの強誘電体モデル<sup>(1)(2)(3)</sup>やHeilmeyerの動的散乱モード(DSM)による説明<sup>(4)</sup>、更に非線型緩和誘電体としての説明<sup>(5)(6)</sup>等が提案されている。このうち、DSMは高電界での光散乱と、それに伴う現象を比較的によく説明しているといわれている。しかし、anisylidene-p-aminophenyl acetateに関する電圧—電流特性の高電界領域で $\log I - E^{1/2}$  ( $I$ : 電流,  $E$ : 電界強度)の関係が成立しているということの他は、電流の温度依存性や、電流の活性化エネ

ルギーとして得られる解離エネルギーの電界依存性や、その比例定数に関する詳細な報告がなされていない。また上記の種々のモデルが他のネマチック液晶にもそのままあてはまるかは明らかでない。

我々は室温でネマチック相を示す液晶物質: N-(p-methoxybenzylidene)-p-n-butylaniline (MBBA)を合成し、その電気光学効果について測定した。特に電界強度—光透過度特性、電圧—電流特性、光透過度の過渡応答、これらの測定と同時に偏光顕微鏡観察を行なった。この結果より高電界領域と低電界領域とでは電気光学効果の動作機構が異なることを見出したのでその結果を報告する。更に電気光学効果に関するMBBAの特性定数及び劣化特性について、p-azoxy anisole (PAA), anisylidene-p-aminophenyl acetate (APAPA)と比較測定した結果についても述べる。

### 2. 材 料

MBBAはanisaldehydeにp-n-butylanilineを滴下して、室温で攪拌することにより、室温で液状の物質として得られた<sup>(7)</sup>。これを2回真空蒸留して精製し、N相範囲が19.5~40°Cの淡黄色の乳状物質を得た。H. Kelker等によればN相範囲は20~41°Cであるが、我々が得た物質を更に真空蒸留を繰返して行えばN相範囲が高温側へ移行するものと考えられる。

なおネマチック相(N相)—等方性液体相(I相)

の転移点 ( $T_{N-I}$ ) はホールスライドガラスに試料を数滴乗せて空气中に2昼夜放置したところ $\sim 32^{\circ}\text{C}$ まで低下した。図-1のようなセルに試料を入れて水滴のあるシャーレの中に2週間放置したところ、 $T_{N-I}$  は $27.5^{\circ}\text{C}$ まで低下した。(また試料をホールスライドガラスに数滴乗せたものでは、同様の条件で放置したところ、2昼夜で $27.5^{\circ}\text{C}$ まで下がった。)これに伴ってセルのコンダクタンスは2倍、静電容量は5~6%増加した。

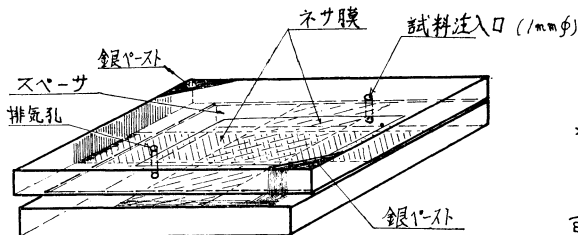


図-1 測定用セルの構造

一方図-1のセルに試料を入れた直後、試料注入孔、排気孔共にふさぎ、気密にしたセルでは、コンダクタンスの増加はなく、キャパシタンスの増加は2%の程度に留まった。以上の結果から $T_{N-I}$ の低下は水分による影響が大きいものと考えられる。(室温で固体であるAPAPAの場合は空气中に3週間放置しても $T_{N-I}=110^{\circ}\text{C}$ で初期の値と変らなかった。

### 3. 電界強度-光透過度特性

直流電圧印加による光透過度 ( $T_r$ ) の変化の様子をセルの厚みをパラメータとして図-2に示した。セルの厚みによって変化の様子が異なり $10^3 \sim 10^4 \text{ V/cm}$ の電界領域でそれが著しい。

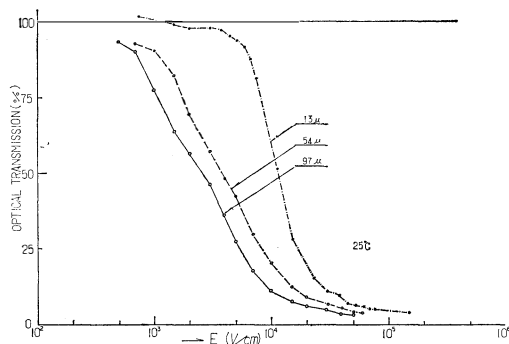


図-2 光透過度の電界強度依存性

また電界強度 ( $E$ ) が $10^3 \text{ V/cm}$ 以下では $E-T_r$ 特性にヒステリシスがみられ(図-3)、電圧上昇時と下降時とは光透過度が僅かに異なる。また電圧をゼロから次第に上げてゆくと、光透過度が始め僅かず

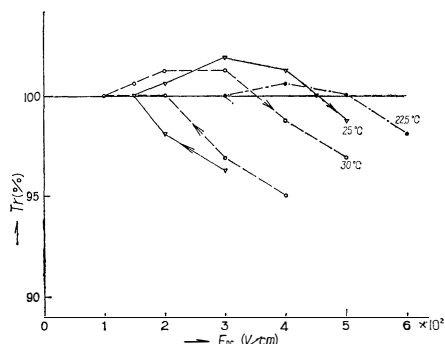


図-3 光透過度-電界強度特性 (低電界)

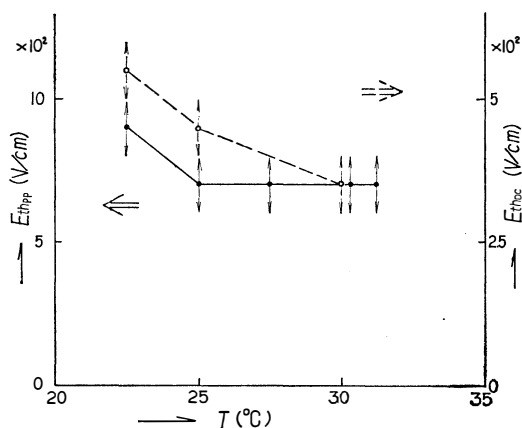


図-4 しきい値電圧 ( $V_{th}$ ) の温度依存性

つ増加しピーク値を過ぎると次第に減少して零電界での値に戻り(この時の電界強度を $E_{th}$ とする)、その後、光透過度が電圧の増加につれて減少し続けて図-2のグラフにつながる。(この現象はPAA, APAPAにも認められた。)低電界における上記の特性(図-3)は測定開始までの温度履歴と測定直前の高電圧印加等の前歴や電極面の影響によってピーク値が変化する。試料の厚みが薄いセルでは $E_{th}$ から更に



写真-1 0V  $T_r=100\%$

電界強度が強くなると僅かに光透過度が下がって次第に飽和し始める（図-2）。セルによっては  $E_{th}$  付

近での光透過度の減少が急しゅんなものもある。 $E_{th}$  は温度によって変化するがこの様子を図-4に示す。



写真-2 0.3V  $Tr > 100\%$

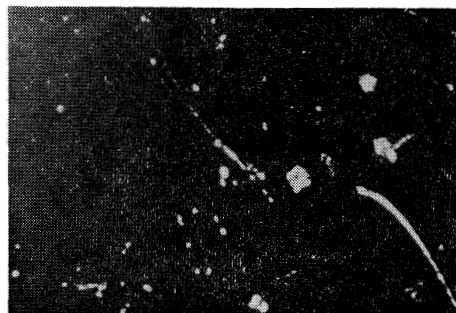


写真-6 0 ~ 2V  $Tr = 100\%$



写真-3 4.0V ( $\sim V_{th}$ )

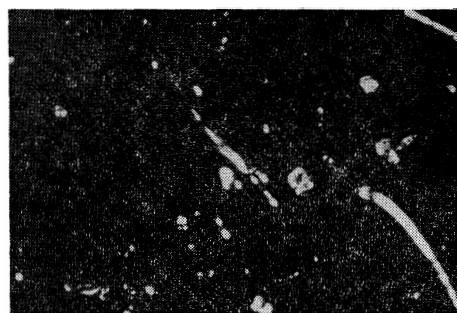


写真-7 3.0V ( $\sim V_{th}$ )  $Tr = 99.4\%$



写真-4 6.0V

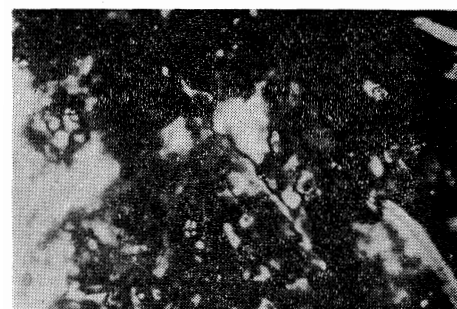


写真-8 3.25V  $Tr = 95\%$



写真-5 7.0V

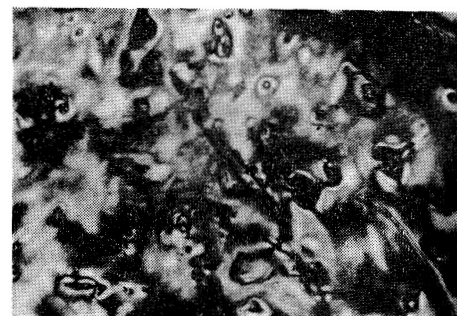


写真-9 3.5V  $Tr = 87.5\%$

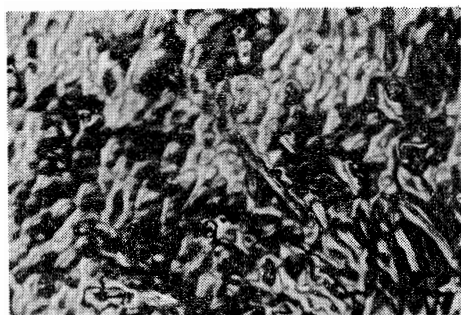


写真-10 4.0V Tr=87.5%

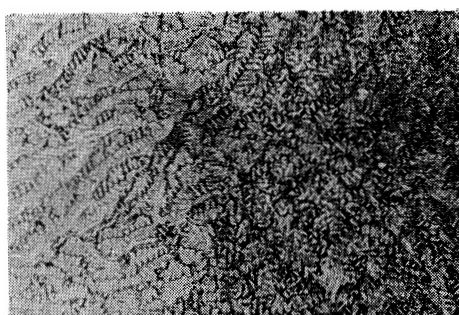


写真-14 9.0V Tr=68%



写真-11 6.0V Tr=85%

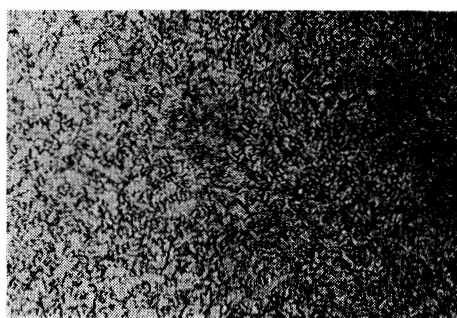


写真-15 100V Tr=50%

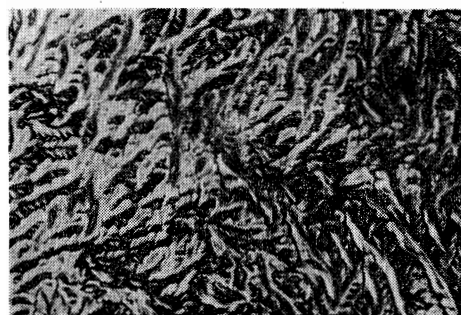


写真-12 7.0V Tr=79%



写真-13 8.0V Tr=73%

写真1～5: MBBA  $\lambda_{16}$  ( $\sim 10^\mu$ )  
23.5°C

写真6～15: MBBA  $\lambda_{18}$  (11.4 $\mu$ )  
22°C

(写真5のみ拡大率他の2倍)

この間の各電界における偏光顕微鏡下のパターン(反射パターン: 偏光フィルター直交位)は写真1～5, または写真6～10のようになる。これらは全て静止パターンとして現われる。なお電圧0または低電界領域での静止パターンはセルの電極面の影響を受けて様々形のを示すことが既に知られている。

更に電圧を上げてゆくと光透過度は急激に減少する。この間の偏光顕微鏡下のパターンは写真11～15の様に変化する。6～8×10<sup>3</sup>V/cmの電界強度では写真11～13において、山脈の尾根状の線に殆んど直角に走っている細かいヒダ状(波状)のパターンが一定の方向に丁度波面のように移動し、電圧が高くなるにつれて移動速度が速くなる。

更に電圧が高くなると尾根状の線が消えて動きが激

しくなる(写真14~15)。このような電界領域( $E > 5 \times 10^3 \text{ V/cm}$ )での  $E-T_r$  特性は前歴によって殆んど変化せず, またAPAPAと同様に顕著な温度依存性は認められなかった<sup>(8)</sup>。厚いセルでは低電界領域での光透過度の初期飽和現象がみられないが, この点については5節の後半部でのべる。

#### 4. 電圧-電流特性

電圧-電流特性は  $5 \times 10^3 \sim 10^5 \text{ V/cm}$  の範囲では

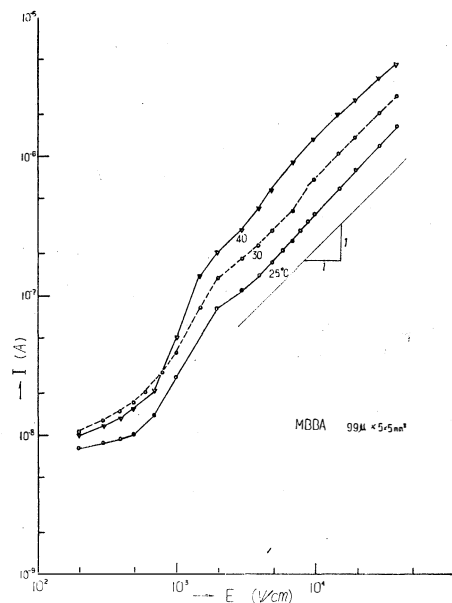


図-5 電界強度-電流特性

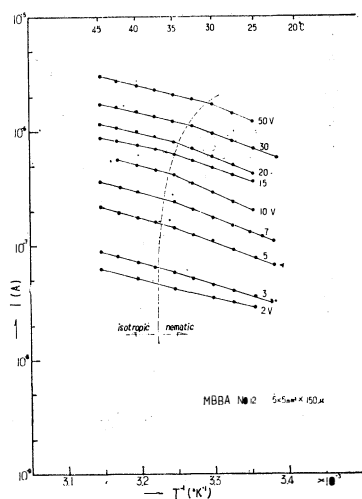


図-6  $\log I - T^{-1}$ 特性

$I \propto V^n$  で近似でき  $n \sim 1.1$  となる(図-5)。PA, APAPAについても同様の結果が得られているが<sup>(8)(9)</sup>,  $\sqrt{E} \sim I$  特性 ( $E$ : 電界強度,  $I$ : 電流)としても, 高電界領域での直線性が成立するとみなせる。

電圧をパラメータとする  $\ln I - T^{-1}$  ( $T$ : 絶対温度)特性は図-6のようになり, N相範囲で直線関係を示している。その勾配から求められる活性化エネルギー



写真-16 0V



写真-17 4.0V 印加3秒後

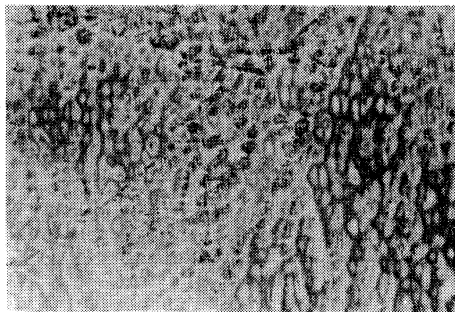


写真-18 4.0V 印加30秒後

写真16~18: MBBA (21 $\mu$ )

25°C

ギー ( $U$ ) は、 $5 \times 10^3 \text{ V/cm}$  以上の電界強度では  $0.3 \sim 0.5 \text{ eV}$  となり、PAAやAPAPAと同様、電界強度の増加につれて減少する傾向が認められた。

Heilmeyer の解離モデル<sup>(4)</sup>によれば、

$$I = I_0 \exp(-U/kT) \dots\dots\dots (1)$$

$$U = U_0 - 2 e^{3/2} / (E / 4 \pi \epsilon_s \epsilon_0)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

ここで  $U_0$  は零電界での解離エネルギー、 $\epsilon_0$  は空気の誘電率、 $\epsilon_s$  は液晶物質の比誘電率、 $e$  は単位電荷 ( $1.60 \times 10^{-19}$  クーロン)、 $k$  はボルツマン定数である。 $5 \times 10^3 \text{ V/cm}$  以上の電界での我々の実験結果は(2)式に妥当性を与えるものである。一方低電界領域では逆に電界強度の増加につれて次第に増加する傾向が認められ、このことは低電界においては高電界での動作機構と違っていることを示すと考えられる。等方性液体相でも  $\ln I - T^{-1}$  の直線性が成立しているが、電界強度によって、その傾斜が殆んど変わっていない。(活性化エネルギー  $0.3 \sim 0.35 \text{ eV}$ )

図-6 に於いて高電圧になるにつれて  $T_{N-1}$  が低温側に移動している。原因として、(1)試料の劣化、(2 節参照) (2)ジュール熱の影響、(3)電界による転移温度の変化<sup>(10)(11)</sup> 等が挙げられるが(3)による温度変化は高々数度であると推定されるから 図-6 における  $T_{N-1}$  の低下の原因は(1)(2)が支配的であると考えられる。

## 5. 電気光学効果の過渡応答

3 節では印加電圧範囲とセルの厚みによって光透過度の(定常状態における)電界強度依存性が異なることを述べたが、これと共に過渡応答の様子も変化する。図-7 は直流電圧印加開始後の光透過度 ( $T_t$ )

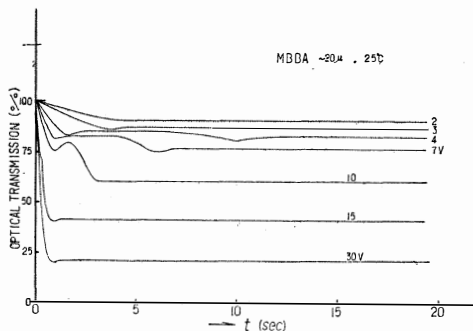


図-7 光透過度の過渡応答  
の時間的変化を印加電圧をパラメータとして示したものである。図-7 と偏光顕微鏡による観察結果を対応させると、次の三つの電界範囲に分けて考えることができる。

i)  $E \leq 2 \times 10^3 \text{ V/cm}$  : 電圧を印加する前に見られたパターン (swarm または domain の配向に関連したパターンであろう) が、電圧印加開始以後次第に薄れてゆく。低電界強度では始めのパターンを僅かに残して静止パターンとなり、電界強度を増すと視野全体が一樣の明るさになって静止する。(図-7: 2 V, 3 V の曲線)

ii)  $2 \times 10^3 \text{ V/cm} \leq E \leq 5 \sim 6 \times 10^3 \text{ V/cm}$  : 電圧印加開始後、まず、印加前のパターンが消え (写真16, 17, 図-7,  $P_1$  点) しばらくして急に別のパターンが現われる。この際光透過度が更に減少する。(写真18 または写真 10, 図-7,  $P_2$  点) 電圧が低い場合はこのパターンは殆んど静止しているが、印加電圧が高くなるにつれて、このパターンはゆらぎ始める (写真 11, 12, 13, 図-7, 4~10V の曲線)。

iii)  $6 \times 10^4 \text{ V/cm} < E$  : 図-7 の  $P_1 P_2$  が時間的に重なり、1つの減衰特性として観測される。この領域では激しい乱流現象が観測される (写真 14, 15, 図-7, 15V, 30V の曲線)。

光透過度が電圧印加開始後定常値の 90% まで達する時間を  $\tau$  として、 $\tau^{-1}$  と電界強度  $E$  との関係を両対数グラフに示すと、図-8 のようになる。図-7 と図-8 とでは試料の厚みが異なるが i), ii), iii) に対応した特性がほぼ同一の電界範囲に現われていることがわかる。

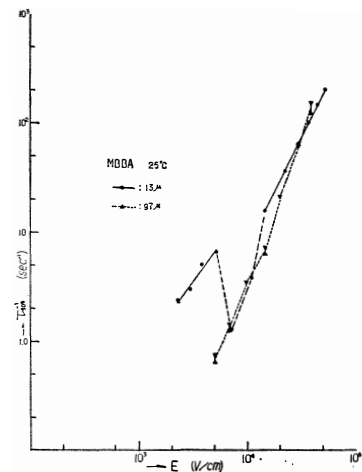


図-8  $\log I^{-1} - \log E$  特性

厚いセルでは低電界における i) の領域の現われ方が不明瞭になる。これに対応して図-2 の電圧-光透過度特性においても、低電界-高電界領域での特性を区別出来ない。しかし厚いセルにおいても ii) の領域は存在する。実際には i) に対応する領域も存在するものと考えられるが、図-2、図-7 の特性に現われてこないのは、厚みの方向に、沢山のドメインが層状に重なっているためであろう。即ち、低電界では巨視的分極効果と相まって、両電極に接した層では、薄いセルの低電界における同様の現象が起っているにもかかわらず、内部層は、分極効果によって弱められた低電界のため、外部電界の影響をほとんど受けなくなる。この多層積み重なった内部層にマスクされて、電極に接した層の変化が観測されなくなるものと考えられる。また交流電界を印加した場合は薄いセルでも低電界における初期飽和現象が現われなくなる (図-9)。これは低電界における現象が、図-8 からわかる様に遅い現象であるため、電界の周期的変化 (100Hz) に追従できず、その分だけ閾値電圧 ( $V_{th}$ ) を高めているものと考えられる。

これらの実験結果から電気光学効果は低電界領域 ( $E < 5 \times 10^3 \text{ V/cm}$ ) の静止パターンが生じるものと、高電界領域 ( $5 \sim 6 \times 10^3 \text{ V/cm} < E$ ) の乱流現象が

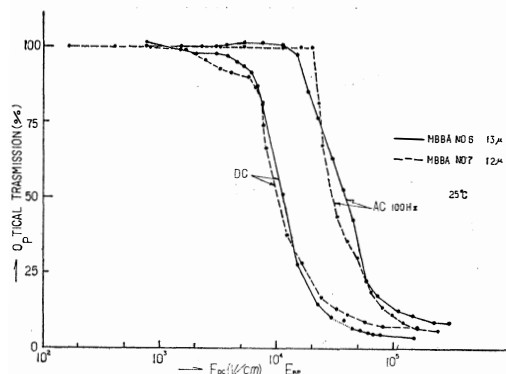


図-9 光透過度-電界強度特性 (直流法, 交流法による差異)

生じるものに分けて考えられる。このことは3節, 4節での結果ともよく対応している。更に図-8 の薄いセルにおいて低電界側と高電界側の2本の直線で近似される応答特性は、上記の電気光学効果のそれぞれに対応しているものと考えられる。低電界における現象は、図-8 にもみられるように高電界側での傾斜よりゆるやかなようであり、その値は1に近く R. Williams と G. H. Heilmeyer による PAA と p-butoxybenzoic acid に関する結果<sup>(12)</sup>と対応するものと思われる。

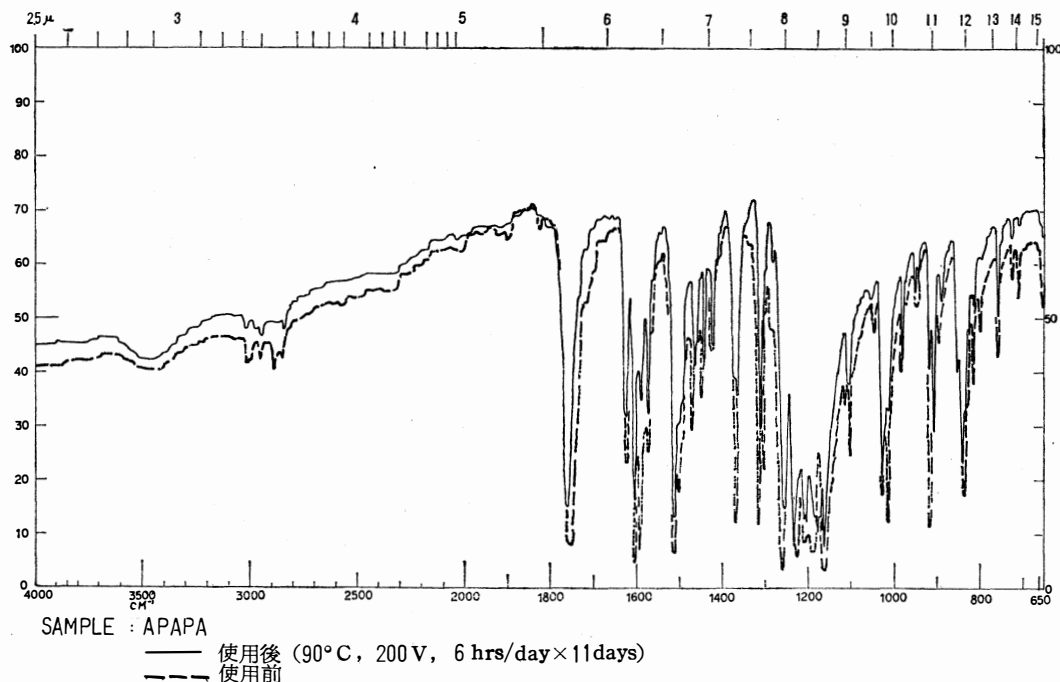


図-10 APAPA の赤外吸収スペクトル

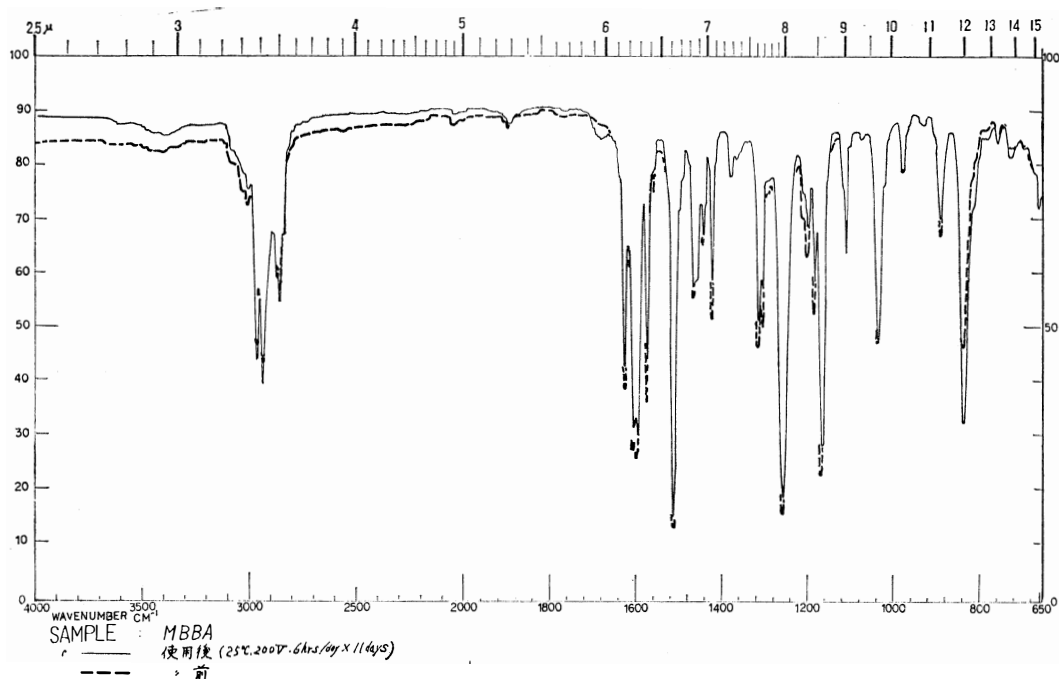


図-11 MBBAの赤外吸収スペクトル

高電界における現象はPAA, APAPAについての我々の実験結果<sup>(8)(9)</sup>と殆んど同様の特性を示しており、定性的にG.H. Heilmeyer<sup>(4)</sup>による動的散乱機構によって説明することができる。低電界領域では上

記のR. Williams等による強誘電体モデルまたは古畑等が提案している非線型緩和電体モデル<sup>(5)(6)</sup>により定性的に説明できる。

	APAPA ( $\sim 100\mu$ , measured at 90°C)		MBBA ( $\sim 100\mu$ , measured at 25°C)	
0 after 3 weeks	SAMPLE ① 3 weeks in air at room temp.	SAMPLE ② 90°C, 200V-6hrs/day x 11 days	SAMPLE ① 3 weeks in air at room temp.	SAMPLE ② at room temp, 200V- 6hrs/day x 11 days
NEMATIC RANGE (°C)	82~110 75~110	82~110 75~93	19.5~40 18~32.5	19.5~40 163~273
OPTICAL TRANSMISSION 200V (%)	~4 ~3	~3 ~6	5~6 5~6	5 5
RISE TIME $T_{90\%}$ (msec)	2.5 2.6~2.8	3.3~3.4 ~5.2	30~36 25	34~35 17~18
DECAY TIME $T_{90\%}$ (sec)	0.13 0.13~0.14	0.13 ~0.28	(~1.5) 0.35	(~1.5) 17~22
LAG TIME (msec)	0.9 0.4~0.5	0.6 ~0	~0 ~0	~0 ~0
$I_{200V}$ ( $\times 10^{-6}$ A)	12.5 20	10~11 54~59	1.6 2.4	1.6 11

表-1 劣化特性の比較



	PAA	APAPA	MBBA(PAPB)
STRUCTURE			
SPECIFIC RESISTIVITY ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\sim 1.3 \times 10^{10}$ ( $64\mu$ , $125^\circ\text{C}$ , $5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ )	$\sim 7.4 \times 10^8$ ( $65\mu$ , $90^\circ\text{C}$ , $5 \times 10^4 \text{ V/m}$ )	$\sim 39 \times 10^{10}$ ( $57\mu$ , $25^\circ\text{C}$ , $5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ )
RISE TIME $\tau_{90\%}$ (msec)	( $\sim 1.3$ )	( $\sim 1.1$ )	( $5.6 \sim 6.0$ )
DECAY TIME $\tau_{e^*}$ (msec)	( $450 >$ )	( $\sim 40$ )	( $\sim 270$ )
CONTRAST	$25 : 1$ ( $\text{max.} \sim 30 : 1$ )	$15 : 1$ ( $\text{max.} > 20 : 1$ )	$25 : 1$ ( $\text{max.} > 30 : 1$ )
AGING	$\rightarrow \text{brown} \rightarrow \text{black}$	same as PAA	$\rightarrow \text{yellow}$ relatively stable

表—2 ネマチック液晶の電気光学的特性定数

## 6. 劣化特性

PAAやAPAPAは高温で動作させるため、酸化または熱分解によると思われる変色（黒褐色）をする。また比抵抗が下がり絶縁破壊を起し易くなる。赤外吸収スペクトルによっても物質の変化が認められた（図—10）。APAPAについて、 $90^\circ\text{C}$ で200Vを6時間連続印加し、これを11日間繰り返した結果、比抵抗は $1/5 \sim 6$ に低下した。（一方空气中に放置したセルの比抵抗も $1/2$ 程度になったがその変化の割合が小さい。）また $T_{N-I}$ は $110^\circ\text{C}$ から $93^\circ\text{C}$ に低下した。これに較べてMBBAは室温で使用するためか比較的安定であり、やや黄変する程度である（図—11）。しかし2節で述べたように、空气中に放置するだけで $T_{N-I}$ が低下し、湿気中に2昼夜放置すると $40^\circ\text{C}$ から $27.5^\circ\text{C}$ まで低下した。このような経時変化の様子をAPAPAと比較してみると表—1のようになる。

## 7. PAA, APAPA, MBBAの比較

我々がこれまで測定した三つのネマチック液晶について、電気光学効果に関する特性定数を比較してみると表—2のようになる。

但し、ここではPAAは市販のものをメタノールで再結晶して用いた。APAPAは特級試薬を再結晶し

ないで使用した。anisaldehyde と p-nitrophenol から合成しベンゼンで2回再結晶したものも、比抵抗は殆んど同じであった。適当な溶媒を選んで再結晶を繰り返せば更に比抵抗が大きくなるものと思われる<sup>(4)</sup>。MBBAは2節で述べた方法で合成し、真空蒸留を2回行なって試料とした。

第31回秋期応用物理学会学術講演会 1970年10月11日  
電気四学会北陸支部連合大会 1970年10月14日

## 文 献

- (1) A. kapustin : Soviet phys. (Cryst. 7('62)263, ibid. 9('64) 235, ibid10 ('65)95
- (2) R. Williams : J. Chem. Phys., 39('63)384
- (3) R. Williams : J. Chem. Phys., 44('66)638
- (4) G.H. Heilmeyer : Proc. IEEE, 56('68)1162
- (5) 古畑, 鳥山, 野村 : 固体物理, 4('69)242
- (6) 古畑 : 金属物理, 10('64)257
- (7) H. Kelker, B. Scheurle (Hoechst) : A ngew. Chem. 81('69)903
- (8) 女川, 大竹, 宮下 : 第17回応物関係連合大会予稿, ('70春) 2a-c-10
- (9) 女川, 大竹, 宮下 : 第30回応物大会予稿, ('69秋) 12a-K-10
- (10) W. Helfrich : Phys. Rev. Letters, 24. 5('70)201
- (11) Chun-peng Fan & M. J. Stephen : Phys. Rev. Letters, 25. 8('70)500
- (12) R. Williams, G. H. Heilmeyer : J. Chem. Phys., 44('66)644